

# **Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen**

Nr. 39 1990

Køleanlæg - CFC-kølemidler  
Rapport 1

Miljøministeriet **Miljøstyrelsen**

Strandgade 29, 1401 København K, tlf. 31 57 83 10

621.56 : 547.221

B2

Ex. 3

H. S.

Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen, nr. 39/1990

Køleanlæg - CFC-kølemidler

Rapport 1:

Regenerering af CFC (R12) og genbrug  
af regenereret CFC til køleformål

Hans Christian Aagaard

Dansk Teknologisk Institut. Energiteknologi

MILJØSTYRELSEN  
BIBLIOTEKET  
Strandgade 29  
1401 København K

Miljøministeriet  
Miljøstyrelsen

Rapporten er udarbejdet med støtte fra  
Miljøstyrelsens udviklingsprogram for  
reduktion af CFC-forbruget.

Det skal bemærkes, at de fremsatte syns-  
punkter ikke nødvendigvis dækkes af  
Miljøstyrelsen.

Indhold

<u>1.</u>	<u>Indledning</u>	3
<u>2.</u>	<u>Baggrund</u>	4
<u>3.</u>	<u>Sammenfatning</u>	6
<u>4.</u>	<u>Konklusion og Anbefalinger</u>	7
4.1	Konklusion	7
4.2	Anbefalinger	8
4.3	CEN TC 182 WG4	8
<u>5.</u>	<u>Gennemførelse</u>	10
5.1	Baggrund og formål	10
5.2	Projektets indhold og gennemførelse	10
5.3	Opsamling af prøver	11
5.4	Klargøring af cylindre	11
5.5	Mærkning af cylindre	12
5.6	Valg af prøver	12
5.6.1	Prøve 1	12
5.6.2	Prøve 5	13
5.7	Opsamlet kølemiddel (mængde)	13
5.8	Opsamling af prøver	13
5.8.1	Prøve 1: Retur CFC	13
5.8.2	Prøve 2: Dansk CFC Genvinding	14
5.8.3	Prøve 3: Kommercielle anlæg	14
5.8.4	Prøve 4: Industrielle anlæg	14
5.8.5	Prøve 5: Nyt CFC fabrikat (II)	14
<u>6.</u>	<u>Gennemførelse af regenereringsproces</u>	15
6.1	Beskrivelse af anlæg	15
6.2	Fremgangsmåde	16
<u>7.</u>	<u>Gennemførelse af analyser</u>	17
7.1	Udtagning af prøver til analyse	17
7.2	Analysemetode	17
7.3	Analyseomfang	17

<u>8.</u>	<u>Projektorganisation</u>	18
8.1	Samarbejdspartnere	18
8.2	Følgegruppe	18
<u>9.</u>	<u>English Summary</u>	19
9.1	Conclusion	20
9.2	Summary	21
9.3	CEN TC 182 WG4	21
<u>10.</u>	<u>Bilag</u>	
	1 CFC seminar 6. marts 1989	25
	2 Samlet oversigt af analyse-resultater	30
	3 Analyse af CFC-kølemidler Kemiteknik, DTI Århus	31
	4 Analyse af CFC-kølemidler Kemiteknik, DTI Taastrup	41
	5 Tømme- og regenereringsaggregater (DS4 og RE1215)	56

## 1. Indledning

I forbindelse med bestræbelserne på at reducere forbruget og udslippet af CFC-kølemidler er der planlagt en række aktiviteter indenfor køleområdet. Gennemførelsen af disse aktiviteter skal sikre at:

- Kravene til reduktion af forbruget i.h.t. Montreal-protokollen opnås.
- Målene i Miljøministeriets handlingsplan af 2. november 1988, med senere bekendtgørelse nr. 28 af 19. januar 1990 opnås.

Nærværende projekt, som finansieres dels af Miljøstyrelsen og dels af kølebranchen, er et grundlæggende element i vurdering af, hvorledes en række af de øvrige planlagte aktiviteter bør gennemføres.

Grundlaget for, at netop dette projekt blev iværksat som det første af de planlagte aktiviteter, var et ønske fra producenter og forhandlere af CFC-kølemidler samt kølebranchen, der ønskede gennemført en undersøgelse af, om brugt kølemiddel efter en rensnings-/regenereringsproces kan klassificeres til samme kvalitet som nyt kølemiddel.

Teknologisk Institut (fra 1. januar 1990 fusioneret med Jysk Teknologisk under navnet Dansk Teknologisk Institut) arrangerede derfor et seminar, hvor en række personer med tæt tilknytning til emnet blev inviteret.

Seminaret blev afholdt den 6. marts 1989 med deltagelse af ca. 30 personer bestående af repræsentanter fra:

- Miljøstyrelsen
- Danmarks Tekniske Højskole  
Lab. for køleteknik
- Autoriserede Kølefirmaers Brancheforening
- Fabrikanter af komponenter til køleanlæg og udstyr til opsamling og rensning af kølemiddel
- Udførende kølefirmaer
- Genanvendelsesvirksomheder
- Repræsentanter fra producenter og grossister (forhandlere af CFC-kølemidler)
- Dansk Teknologisk Institut

Bilag 1 viser oplæg og program for seminaret.

Konklusion fra seminaret gav anledning til, at nærværende projekt blev iværksat medio 1989.

## 2. Baggrund

De teknologiske institutter har i en årrække arbejdet med minimering af el-forbrug til køleformål. I de seneste år, hvor problematikken omkring CFC-kølemidernes påvirkning af miljøet er kommet frem er disse forhold også indgået i overvejelserne om udformning af fremtidens køleanlæg, samt omkring udførelse af installation og service. Efter underskrivelsen af Montreal-protokollen har institutterne i samarbejde med Autoriserede Kølefirmaers Brancheforening udarbejdet en aktivitetsplan omhandlende køletekniske tiltag i forbindelse med CFC-kølemidler (januar 1989).

De planlagte aktiviteter er udarbejdet med henblik på, såvel på kort sigt som på længere sigt at løse ikke blot de mangeartede problemer der knytter sig til håndteringen af CFC-kølemidlerne og de kommende erstatningskølemidler, men også sikre at dette sker med et minimum af el-forbrug.

Ved gennemførelsen af aktivitetsplanen i sin helhed opnås en række fordele til gavn for såvel en ønsket samfundseffekt (kontrol med CFC-udslip, el-besparelser, overholdelse af myndighedskrav) som for en højnelse af den faglige standard i kølebranchen. (Udarbejdelse af målrettet information og efteruddannelse).

Herudover kan sammenfattes følgende fordele:

- større driftssikkerhed af køleanlæg
- længere levetid af køleanlæg
- ingen eller færre ubelejlige driftsstopp
- den bedste energiøkonomi
- en løbende modernisering af anlæggene i takt med den teknologiske udvikling.

Aktivitetsplanen omfatter følgende anlægstyper:

- Køle-fryseanlæg
- Varmepumpeanlæg
- Klimaanlæg - herunder EDB-anlæg
- Små enhedsaggregater herunder køleskabe og dybfrysere.

Aktiviteterne har været drøftet med Miljøstyrelsen og i kølebranchen siden årsskiftet 1988/89 og nærværende projekt med titlen:

- "Regenerering af CFC (R12) og genbrug af regenereret CFC til køleformål"

samt et projekt med titlen:

- "Organisation for indsamling af brugte kølemidler og vurdering af de økonomiske aspekter omring denne"

er nu gennemført.

Herudover har Miljøstyrelsen i samarbejde med Autoriserede Kølefirmaers Brancheforening og Dansk Teknologisk Institut ved årsskiftet 89/90 iværksat den del af aktivitetsplanen, som udgør hovedinsatsen indenfor området håndtering, genanvendelse og kontrol med såvel "gamle" kølemidler som kommende erstatningskølemidler.

Denne del af aktivitetsplanen omfatter:

- Opsamling og håndtering.
- Undersøgelse af udstyr til opsamling og/eller regenerering af kølemiddel.
- Genanvendelsesmuligheder for brugt CFC.
- Kontrol med kølemiddelforbrug.
- Information om aktiviteter i forbindelse med reduktion af forbrug af CFC-kølemidler.
- Alternative kølemidler.

I sidstnævnte projekt indgår medfinansiering fra Energiministeriets forskningsprogram.

Øvrige tiltag, der indgår i den oprindelige aktivitetsplan, er:

- Samlingsmetoder ved opbygning af køleanlæg, samt vurdering af lækager fra øvrige komponenter.
- Vurdering og analyse af nye og eksisterende systemløsninger med henblik på reduktion af udslip.
- Anvendelse af ammoniak i mindre anlæg.
- Undersøgelse af erstatningskølemidler, herunder konvertering til R 22.
- Arbejdsmiljø i forbindelse med installation og service i relation til det anvendte kølemiddel.
- Oprettelse af køleordning.
- Efteruddannelse af køleteknikere og montører.

Disse aktiviteter vil søges iværksat løbende og i takt med ny viden og resultater fra igangværende projekter og videnhjemtagning på området.

### 3. Sammenfatning

Rapporten beskriver fremgangsmåden ved indsamling og regenerering af CFC (R12) kølemidler samt omhandler resultaterne fra kemiske analyser af både forurenede og regenererede CFC-prøver. Prøverne blev opsamlet i nye rengejorte kølemiddelcylindre.

Der blev regenereret 5 prøver indsamlet fra følgende anlæg:

- Cylinder:            1 A Industrielle anlæg
- 2 A Kommercielle og husholdningsanlæg
- 3 A Husholdningsanlæg
- 4 A Nyt CFC (R12)
- 5 A Kommercielle anlæg

Det var yderligere ønsket at få en prøve med kølemiddel fra et anlæg med en afbrændt kompressor. Dette lykkedes dog ikke inden for projektets tidsrammer.

Prøverne blev regenereret på et anlæg fra fa. Gramkow type RE 1215. Efter regenereringen, der omfattede både fordampning og kondensering, blev prøverne fyldt på cylindre mærket 1B til 5B.

Analysearbejdet, der foruden de nævnte prøver også omfattede 2 prøver med nyt kølemiddel, indkøbt anonymt, blev udført af kemiafdelingerne på Dansk Teknologisk Institut.

Der blev gennemført analyser udført i.h.t. DIN 8961 samt analyser på massespektrometer og gaschromatograf.

Analyseresultaterne er sammenlignet med DIN 8960, der beskriver tilladelige grænser for forurenede stoffer i nye kølemiddel.

Resultaterne angiver, at 4 af prøverne indeholdt "andre kølemidler" end R 12, og at disse ikke blev fjernet ved regenereringen. Om mængden af disse kølemidler påvirker det regenererede R 12's "udkogningsbredde" så meget, at grænserne i DIN 8960 overskrides, var ikke muligt at få endeligt fastlagt inden for dette projekts rammer. Der er dog udført overslagsmæssige teoretiske beregninger af udkogningsbredden.

Afhængig af fortolkningen af DIN 8960 synes henholdsvis en eller fire af de regenererede

prøver at opfylde kravene til renhed i DIN 8960.

De øvrige forurenende stoffer, der forekom i de indsamlede prøver i mængder større end tilladt i.h.t. DIN 8960, blev fjernet ved regenereringen.

#### 4. Konklusion og anbefalinger

##### 4.1

###### Konklusion

Hovedresultaterne fra projektet viste, at af de opsamlede prøver indeholdt 4 af prøverne andre kølemidler end hovedkomponenten (R 12).

Indholdet af andre kølemidler (mix) var forskellige - fra ganske små mængder 10-100 ppm (prøve 5 A) til knap 4 vol. % (prøve 2 A) - se bilag 2.

Dette mix blev ikke fjernet i regenereringsanlægget men direkte overført.

Analyseresultaterne viser en opkoncentrering af mix i de regenererede flasker (B-flaskerne).

Dette skyldes bl.a., at kølemidlet tilføres regenereringsanlægget i dampfase direkte fra prøveflasken, og at denne ikke bliver tømt ved regenereringen.

Den samlede opkoncentrering ses tydeligere i analyseresultaterne fra massespektrometret (udført på Dansk Teknologisk Institut - Taastrup). Dette skyldes, at det i Taastrup kun var muligt at udtagte analyseprøver (B-flaskerne) fra dampfasen, samt at der her er analyseret for flere "fremmede kølemidler" (R 13 og R 116) end på Dansk Teknologisk Institut - Århus.

Tidlige undersøgelser (Danfoss 1976) har vist, at der kan optræde andre kølemidler end hovedkomponenten efter mange års brug. Hertil kommer, at der kan tilføres "fremmede" kølemidler i forbindelse med håndteringen.

For at belyse tolkningen af analyseresultaterne har Laboratoriet for Køleteknik - DTH gennemført beregninger af udkogningsbredden under antagelse af ideelle blandinger. Denne antagelse er tilnærmet, idet den udelukker tilstedeværelse af azeotroper. De gennemførte

beregninger er derfor forenklede, men viser alligevel en klar tendens af udkogningsbreddens størrelse.

Da der synes at herske uklarhed i fortolkningen af kravene i DIN 8960 specielt for R12's vedkommende (henvisning 3), kan der være tale om 2 fortolkninger.

- Udkogningsbredde højest 0,5 K og frei for lavere kogende komponenter dog tillades 0,5 vol. % højere kogende komponenter.
- Udkogningsbredde højest 0,5 K. Henvisning 3 gælder ikke for tilstedværelse af andre kølemidler.

Er fortolkning 1 gældende, vil kun en af prøverne (fabr. II) opfylde DIN 8960.

Er fortolkning 2 gældende vil fire eller fem af prøverne opfylde DIN 8960.

De øvrige forurenninger, der forekom i de indsamlede prøver i mængder større end tilladt i DIN 8960 blev fjernet ved regenereringen i tilstrækkeligt omfang.

Dog var prøve 2 så stærk forurenset, at det ved den valgte procedure (væsketilførsel til regenereringsanlægget) ikke var tilstrækkeligt med en "gennemkørsel" for at fjerne de "øvrige forurenninger".

#### 4.2 Anbefalinger

I dag findes ikke regler (standarder), som beskriver krav til regenereret/renset (brugt) kølemiddel.

De standarder, der p.t. er kendt, - DIN 8960 fra 1967 og ARI 700 fra 1988, - stiller stort set samme renhedskrav med hensyn til mix, (indhold af andre kølemidler) ligesom et forslag til CEN-standard indeholder samme krav.

#### 4.3 CEN TC 182 WG4

Arbejdet CEN TC 182 er påbegyndt og i arbejdsgruppe 4 (WG4) er der udarbejdet et forslag indeholdende krav til regenereret/rensete kølemidler svarende til nye kølemidler. Det er foreslaget ARI 700 som ligger til grund for kravene.

Man er i WG4 opmærksom på, at kravene specielt med hensyn til indhold af andre kølemidler er

vanskelige at opfylde og kan virke begrænsende på mulighederne for genanvendelse.

Når der foreligger flere undersøgelser, der dokumenterer at et større indhold af andre kølemidler ikke skader køleanlæggernes drift er man indstillet på at hæve grænserne.

Det er projektledelsens opfattelse, at hvis målet er at genbruge mest muligt af opsamlet kølemiddel, må kravet til indholdet af "mix" lempes, f.eks. svarende til en "udkogningsbredde" på 1 K (DIN 8960 angiver 0,5 K) med tilsvarende tilladeligt indhold af mix. Samtidig må der opstilles klare og ensartede analysemetoder.

Det må derfor anbefales, at der iværksættes udarbejdelse af en standard beregnet for regenereret/renset kølemiddel, evt. med begrænset anvendelse. F.eks. kunne små hermetiske systemer friholdes.

Indtil en standard for brugt kølemiddel foreligger kunne problemet måske klares ved fortynding med nyt kølemiddel, således at renhedskravene svarende til nyt kølemiddel kan overholdes. Samtidig kunne man kræve certifikat på hver cylinder, brugt kølemiddel udført efter gældende standard, evt. suppleret med analyse i massespektrometer.

Herudover må det anbefales, at der må stilles krav til returflaskesystemets renhed, samt at der foreligger oplysninger om indholdet af opsamlet kølemiddel.

Dette vil formentlig medføre, at hver returflaske ved afleveringen ledsages af en slags deklaration, hvor den kølemontør, der har foretaget påfyldningen af returflasken, redigerør for sin vurdering af kølemidlets renhed. Her tænkes specielt på forhold som indholdet af:

- vand, olie, atmosfærisk luft
- store mængder af faste partikler (slamdaner m.v.)
- korslutningsskader, herunder syredannelser, kobber- og jernoxider
- mulighed for tilstedeværelse af andre kølemiddeltyper.

Samtidig må man regne med, at en gaskromatografisk undersøgelse, inden regenerering iværksættes, er nødvendig for at sikre, at der ikke overføres utiladelige mængder mix til allerede regenereret kølemiddel.

Der sker i øjeblikket en hastig udvikling af udstyr til opsamling, rensning og regenerering. Det må anbefales, at der i produktudviklingen af dette udstyr satses på at kunne reducere indholdet af mix mest muligt, da det må forudsæses, at de kølemidler, hvor anvendelse skal reduceres evt. helt ophøre, meget vel kan blive en mangelvare til anlæg, der endnu har en lang restlevetid.

## 5. Gennemførelse

### 5.1

#### Baggrund og formål

Producenter og forhandlere af CFC kølemidler samt kølebranchen har ønsket, at der blev gennemført en undersøgelse af, om brugt kølemiddel efter en rensnings-/regenereringsproces kan klassificeres til samme kvalitet som nyt kølemiddel (i.h.t. DIN 8960).

På det i indledningen nævnte seminar afholdt på Teknologisk Institut den 6. marts 1989 blev det diskuteret, hvilke metoder (indsamling af prøver, analysemetoder og omfang), der kunne blive enighed om, var relevante ved gennemførelse af projektet (se bilag 2).

På seminaret blev der fremlagt en procedure for gennemførelse af projektet (se bilag 2).

Der var enighed om, at den fremlagte procedure indeholdt de nødvendige elementer til opnåelse af det ønskede formål, som er:

- Vurdering af, i hvilket omfang det er teknisk muligt at indsamle brugt kølemiddel - (R12) med det formål at gennemføre en rensningsproces, således at kølemidlet opnår en kvalitet svarende til kravene i DIN 8960.

### 5.2

#### Projektets indhold og gennemførelse

Ved projektets gennemførelse indgår følgende hovedelementer:

- Opsamling af prøver
- Udtagning af prøver til analyse
- Gennemførelse af regenereringsproces
- Gennemførelse af analyser.

Ved genbrug af kølemiddel anvendes følgende definitioner:

- Regenerering (reclaim, regeneration):

Anvendes ved en proces, som opfylder kravene til renhed svarende til nyt kølemiddel (f.eks. DIN 8960)

- Rensning (recycling):

Anvendes ved en proces, hvor kølemiddel tappes af et anlæg og efter filtrering for f.eks. olie, syrer og faste partikler fyldes tilbage på det anlæg, det er tappet fra.

- Genvinding (recovery):

Anvendes ved tømning af et anlæg for kølemiddel med henblik på senere rensning/regenerering.

- Mix:

Udtryk for, at et givet kølemiddel er "forurennet" med tilstedevarelse af andre kølemidler end hovedkomponenten.

### 5.3

#### Opsamling af prøver

Prøverne blev indsamlet i nye rengjorte aluminiumscylindre for kølemiddel.

Til indsamlingen er anvendt 5 stk. 27 kg cylindre til opsamling af det forurenede kølemiddel, og 5 stk. 15 kg til det regenererede kølemiddel.

### 5.4

#### Klargøring af cylindre

Rensning er foretaget hos fa. Skaneks efter følgende procedure:

Cylindrene vendes med åbningen nedad og spules indvendigt 7 minutter med 80°C varmt vand. Herefter anbringes cylindrene, stadig med åbningen nedad, over et rør, der til tørring indblæser varm luft. Luften tages fra det fri og opvarmes elektrisk.

Efter tørringen inspiceres cylindrene indvendigt og monteres med dobbeltventil.

Der tæthedprøves med kvælstof ved 8 Bar. Trykket bibrædes til cylindrene tages i brug.

De klargjorte beholdere blev opbevaret hos Dansk Teknologisk Institut, til indsamlingen af prøverne påbegyndtes.

Umiddelbart før cylindrene blev anvendt til opsamling af prøverne, blev de evakueret til 5 mBar.

## 5.5

Mærkning af cylindre

Cylindrene blev mærket som vist i tabel 1.

Cylinder nr.	Mærket	Cylinder nr.	Mærket
814496	1A	880983	1B
891269	2A	880823	2B
891217	3A	880987	3B
891494	4A	880814	4B
891295	5A	880844	5B

Tabel 1  
Mærkning af cylindre

Mærkningen blev foretaget med bred vandfast filtpen på siden af beholderen og med mærke-skilt bundet til beholderens håndtag.

## 5.6

Valg af prøver

Prøverne blev opsamlet fra forskellige cyper køleanlæg, der arbejder med kølemidlet R12.

For at få dækket området så bredt som muligt, var der planlagt at udtaage prøver fra følgende anlægstyper.

1. Husholdningskøleskabe/-frysere
2. Dansk CFC Genvinding
3. Kommercielle anlæg
4. Industrielle anlæg
5. Afbrændte anlæg
6. Nyt kølemiddel fra fabrikant I
7. Nyt kølemiddel fra fabrikant II

Det var imidlertid ikke muligt inden for de givne tidsrammer at få indsamlet kølemiddel fra alle ovennævnte anlægstyper, hvorfor prøverne 1 og 5 blev ændret som følger:

## 5.6.1

Prøve 1: Husholdningskøleskabe/-frysere skulle aftappes hos renholdningsselskabet R98 i København. Det var imidlertid ikke muligt for

R98 at foretage aftapningen i den periode, hvor opsamling af prøver blev gennemført. I stedet har Dansk CFC Genvinding aftappet en prøve dels fra husholdningskøleskabe og dels fra kommercielle anlæg ved anvendelse af tømningsaggregat, fabrikat: Gramkow type DS4.

## 5.6.2

Prøve 5: Det var ikke muligt med sikkerhed at få opsamlet kølemiddel i tilstrækkelige mængder, hvor en kortslutning havde fundet sted. Det blev herefter vedtaget, at prøven skulle bestå af nyt kølemiddel fra en af de indkøbte cylindre. Denne prøve indgår i analysen som cylinder mærket 4B.

## 5.7

Opsamlet kølemiddel (mængde)

Mængden (antal kg) af de enkelte prøver blev fastlagt udfra et ønske om, at det ville være muligt at gennemføre flere analyser, hvis der senere var ønske herom.

Det blev oplyst fra fa. A' Gramkow, at regenereringsudstyret krævede 5,7 kg for at kunne fungere korrekt. Hertil ca. 1 kg som de kemiske laboratorier (Dansk Teknologisk Institut - Århus og Taastrup) ønskede til analyser.

Det blev derefter besluttet, at den opsamlede mængde (A-cylindrene) skulle være mindst 16 kg, samt at den regenererede mængde (B-cylindrene) skulle være ca. 2 kg.

Herved skulle det være muligt at have en rest i de oprindelige opsamlede prøver (A-cylinderne) på ca. 8 kg.

Desværre viste det sig senere, at regenereringsudstyret krævede 10 kg til opstart og fylding.

Det vil derfor ikke være muligt at gentage regenereringen via de oprindeligt indsamlede prøver.

## 5.8

Opsamling af prøver

Til brug for regenereringen og de kemiske analyser er der herefter udtaget 5 prøver som beskrevet i det følgende:

Prøverne tappes direkte fra anlæggene i cylindrene mærket A, der i forvejen er evakueret hos Dansk Teknologisk Institut til et tryk på 5 mBar. I alle beholderne var overtrykket af beskyttelsesgas intakt før evakueringen.

## 5.8.1

Prøve 1: Retur CFC, udtaget af Dansk Teknologisk Institut, Århus.

Prøven blev udtaget fra cylinder med CFC 12 aftappet af DANSK CFC Genvinding. Indholdet stammede fra såvel husholdningskøleskabe samt kommercielle anlæg. Cylinderen var af størrelsen 63 kg og havde nr. 795190.

Prøven blev aftappet med tømmeanlæg DS4.

Påfyldt cylinder: 2A

Vægt af cylinder: 20 kg

Aftappet: min. 16 kg.

## 5.8.2

Prøve 2: Dansk CFC Genvinding, udtaget af Dansk CFC Genvinding.

Prøven blev udtaget fra husholdningskøle- og fryseskabe i forbindelse med tømningen før skrotning hos Genbrugsfabrikken.

Prøven blev aftappet som væske.

Påfyldt cylinder: 3A

Vægt af cylinder: 31 kg

Aftappet: min. 16 kg.

## 5.8.3

Prøve 3: Kommercielle anlæg: udtaget af Dansk Teknologisk Institut, Taastrup.

Prøven blev udtaget fra forskellige kommercielle anlæg på Sjælland. I udtagningen indgik både anlæg, der var i drift og under service/ombygning.

Prøven blev aftappet som gas.

Påfyldt cylinder: 5A

Vægt af cylinder: 24 kg

Aftappet: min. 16 kg

## 5.8.4

Prøve 4: Industrielle anlæg. Prøven blev udtaget fra varmepumpen hos LEGO SYSTEM A/S. Varmepumpen er en industriel varmepumpe med åbne kompressorer og driftsforholdene 20/60°C.

Prøven blev aftappet som gas.

Påfyldt cylinder: 1A

Vægt af cylinder: 24 kg

Aftappet: min. 16 kg.

## 5.8.5

Prøve 5: Nyt CFC fabrikat II, udtaget af Dansk Teknologisk Institut, Aarhus. Prøven blev udtaget fra cylinderen med nyt R12 inkøbt til projektet.

Prøven blev aftappet som væske.

Påfyldt cylinder: 4A

Vægt af cylinder: 24 kg

De 5 prøver opbevares under projektets gennemførelse i de mærkede cylindre som vist i tabel 2.

Prøvenr.	Anlægstype	Cylindernr.	Mærket
1	Retur CFC	891269	2A
2	Genbrugsfabrikken	891217	3A
3	Kommercielle	891295	5A
4	Industrielle	891496	1A
5	Nyt CFC (Fabr. II)	891494	4A

Tabel 2:  
Mærkning af cylindre

Herudover indgår 2 prøver af nyt indkøbt kølemiddel fra fabrikant I og fabrikant II. Disse prøver er analyseret ved udtagning af kølemidlet direkte fra de indkøbte cylindre.

#### 6. Gennemførelse af regenereringsproces

Prøverne blev den 8. og 9. november 1989 regenereret på Dansk CFC Genvinding's anlæg i Risskov. Anlægget er af typen RE 1215 fabrikat Gramkow og har en nominel kapacitet på 15 kg/h.

Regenereringen blev udført af repræsentanter fra Genbrugsfabrikken og firmaet A' Gramkow. Dansk Teknologisk Institut har været tilstede og overvåget regenereringen.

##### 6.1

#### Beskrivelse af anlæg

Anlægget er opbygget som vist på principskitsen (Bilag 5).

Det brugte kølemiddel tilsluttes gennem et grovfilter til fordampningsbeholderen på kompressorens sugeside. Det fordampede kølemiddel suges herfra gennem et syrefilter til kompressoren. På anlæggets kondenseringsside mellem kompressor og kondensator passerer trykgassen 2 olieudskillere, 2 partikel/oliefiltre samt et tørrefilter.

Det kondenserende kølemiddel opsamles i en beholder, hvorfra det enten kan føres tilbage til fordampningsbeholderen eller til den rene cylinder.

I opsamlingsbeholderen er indbygget en niveau-styring, der styrer aftapning af det regenererede kølemiddel. Der tappes ca. 800 g pr. åbning.

Til fyldning og start af anlægget kræves ca. 10 kg kølemiddel.

## 6.2

### Fremgangsmåde

Før hver ny prøve blev regenereringsanlægget tømt og evakueret.

Cylindrene med det forurenede R12 tilsluttes regenereringsanlæggets sugeside med fordampningsbeholderen, og cylindrene til regenereret kølemiddel tilsluttes opsamlingsbeholderen på tryksiden. Begge cylindre var anbragt på vægte.

For at undgå begrænsning af evt. afsmitning fra tidligere prøver var tilslutningerne både på suge- og tryksiden udført af kobberrør.

Tilslutningerne evakueres til 5 mBar før der åbnes til de to cylindre.

Den første fyldning af regenereret kølemiddel, ca. 800 gr, blev i by-pass ledt tilbage til fordampningsbeholderen.

For at få et repræsentativt prøveudtag blev det forurenede kølemiddel tilført regenereringsaggregat både som gas og som væske. Forholdet mellem gas og væske ved aftapningen var som vist i tabel 3.

Det blev regenereret ca. 2 kg af hver prøve.

Prøvenr.	Anlægstype	Påfyldt som væske	gas	Regenereret
1	Retur CFC (hush.+komm)	13 kg	4 kg	2,0 kg
2	Husholdningskøl.+frys	10 kg	2 kg	2,0 kg
3	Kommercielle	5 kg	7 kg	2,0 kg
4	Industrielle	5 kg	7 kg	1,8 kg
5	Nyt CFC (Fabr. II)	5 kg	7 kg	2,0 kg

Tabel 3:  
Prøveudtag for regenerering

**Prøve 5:**

Kølemidel fra et anlæg, hvor der med sikkerhed var sket en "afbrænding" af kompressorens viklinger, var ikke muligt at fremskaffe i den periode, hvor opsamling af prøver blev gennemført.

Der blev i stedet dannet en ny prøve 5, ved at nyt kølemiddel fra fabrikant II blev påfyldt prøvecylinder 4A. Formålet hermed var at undersøge, om der skete en afsmitning i forbindelse med regenereringsudstyret.

Herved fås 11 prøver, der er analyseret.

**7. Gennemførelse af analyser**

7.1

**Udtagning af prøver til analyse**

Cylindrene tilsluttes analyseudstyr med kobberør. Tilslutningerne evakueres til 5 mBar, før analyseprøven udtages.

7.2

**Analysemetode**

- Analyser i.h.t. DIN 8961 er gennemført af Dansk Teknologisk Institut, Århus.
- Analyser på massespektrometer Type VG 70 - 250 SQ er gennemført af Dansk Teknologisk Institut, Taastrup.

Se bilag 3 og bilag 4.

7.3

**Analyseomfang**

1. Ikke-kondenserbare gasser  
Atmosfærisk luft (oxygen og nitrogen)  
Hydrogen  
Carbondioxid
2. CFC-typer  
R11  
R22  
R23  
R115  
R13  
R116
3. Inddampningsrest  
Olie (opløst og opslemmet) inkl. partikulære stoffer.

4. Mineralsyrer

Flussyre  
Saltsyre  
Nitrater  
Bromider  
Sulfater

5. Chlor

6. Vand

8. Projektorganisation

8.1

Samarbejdspartnere

Projektet er gennemført af medarbejdere fra Dansk Teknologisk Institut i samarbejde med nedennævnte virksomheder:

- Renholdningsselskabet af 1898 (R 98)
- Dansk CFC Genvinding, Århus
- Fa. A' Gramkow

Projektleader: H.C. Aagaard, Dansk Teknologisk Institut, Taastrup.

8.2

Følgegruppe

- Miljøstyrelsen -  
Per Henrik Pedersen
- Laboratoriet for Køleteknik -  
H.J. Høgaard Knudsen
- Aut. Kølefirmaers Brancheforening -  
Morten Arnvig
- Repræsentant for producenter og grossister -  
Finn Christensen
- Fa. A' Gramkow -  
Asger Gramkow

## 9. ENGLISH SUMMARY

The report describes the method of procedure for collection and regeneration of CFC 12 refrigerants, as well as discussing the results of chemical analyses of both polluted and regenerated CFC samples. The samples were collected in new, clean refrigerant cylinders.

The five regenerated samples were collected from the following plant:

Cylinder	1 A	Industrial plant
	2 A	Commercial and domestic plant
	3 A	Domestic plant
	4 A	New CFC 12
	5 A	Commercial plant

In addition, we intended to obtain a sample of refrigerant from a plant with a burnt out compressor, but this was impossible within the project's time limits.

The samples were regenerated on a plant type RE 1215, manufactured by Gramkow. After regeneration, which covered both vaporization and condensation, the samples were poured into cylinders marked 1B to 5B.

The analysis work was carried out by the chemical departments at the Danish Technological Institute and included in addition 2 samples of a new refrigerant, purchased anonymously.

Analyses were carried out in accordance with DIN 8961 as well as analyses on mass spectrometers and gas chromatographs. The results of the analyses were compared with DIN 8960 which describes the permissible limits for pollutants in new refrigerant.

The results show that four of the samples contained "other refrigerants" than R 12, and that these were not removed during regeneration. It was not possible within the limits of the project to ascertain definitively whether the amount of these refrigerants affected the regenerated R 12's "decoction latitude" so much that the limits of DIN 8960 were exceeded. However, estimated theoretical calculations of the "decoction latitude" were carried out.

Depending on the interpretation of DIN 8960, one or respectively four of the regenerated samples can be considered to fulfil the purity requirements of DIN 8960. The remaining pollutants present in larger quantities than permitted with regard to DIN 8960, were removed during regeneration.

## 9.1

Conclusion

The principal results from the project indicated that of the samples gathered, four of these contained refrigerants other than the principal component (R 12).

The mix (content of other refrigerants) was varying - from quite small quantities, 10-100 ppm (sample 5A) to just under 4 vol. % (sample 2A).

This mix was not removed in the regeneration plant but transferred directly.

The analysis results show a mix concentration in the regenerated cylinders (B-cylinders).

This is due, amongst other things, to the fact that the refrigerant is transferred to the regeneration plant in vapour form directly from the sample cylinder, and that the latter is not emptied during regeneration.

The overall concentration can be seen more clearly in the analysis results from the mass spectrometer (carried out at the Danish Technological Institute, Taastrup). This is due to the fact that at Taastrup it was only possible to take analysis samples (B-cylinders) in vapour form, and also that more analyses were carried out for "foreign refrigerants" (R 13 and R 116) than at the Danish Technological Institute, Aarhus.

Previous tests (at Danfoss, in 1976) showed that refrigerants other than the main component can appear after many years' use. In addition, "foreign" refrigerants can be admitted when handling refrigerants.

In order to elucidate interpretation of the analysis results, the Laboratory for Refrigerant Techniques at the Technical University of Denmark has carried out calculations of the "decoction latitude" under the assumption of ideal mixtures. Such assumption is approximate, since it excludes the presence of azeotropics. The calculations carried out are therefore simplified but all the same indicate a clear tendency of the extent of the "decoction latitude".

As there appears to be a certain amount of uncertainty regarding the requirements of DIN 8960, especially concerning R12, this may be a question of 2 interpretations.

1. The "decoction latitude" maximum of 0,5 K and free from components with a lower boiling point, permits, however, 0.5 vol. % components with a higher boiling point.
2. For "decoction latitude" maximum 0.5K, cross reference 3 (in DIN 8960) does not apply regarding presence of other refrigerants.

If the first interpretation is valid, only one of the samples (manufacture II) will conform to DIN 8960.

If the second interpretation is valid, four or five of the samples will conform to DIN 8960.

The remaining pollutants found in the samples gathered, which were in excess of that permitted by DIN 8960, were removed during regeneration to an acceptable extent.

However, sample 2 was so strongly polluted that in the procedure selected (transfer in liquid form to the regeneration plant), it was not sufficient with a "through run" to remove the "remaining pollutants".

## 9.2

### Recommendations

At present there are no rules (standards) which describe requirements for regenerated/cleansed refrigerants.

Such standards as are now known - DIN 8960 from 1967 and ARI 700 from 1988 - have largely the same purity requirement with regard to mix (content of other refrigerants) and likewise, a proposal for CEN standards contains the same requirement.

## 9.3

### CEN TC 182 WG4

Work in CEN TC 182 has been commenced and working group 4 (WG4) has drawn up a proposal containing requirements for regenerated/purified refrigerants, corresponding to new refrigerants. ARI 700 has been proposed as a basis for such requirements.

WG4 is aware of the fact that these requirements, especially with regard to content of other refrigerants, are difficult to fulfil, and can appear to limit the possibilities of re-use.

As several tests can document the fact that a larger content of other refrigerants causes no damage to the refrigerant plant's operation there is general agreement to raise the limits.

If the goal is to re-use as much of the gathered refrigerant as possible, requirements for the "mix" content must be relaxed, for example corresponding to a "decoction latitude" of 1 K (DIN 8960 indicates 0.5 K). At the same time, clear and uniform analysis methods must be set up.

It is therefore recommended that action should be taken to draw up a standard designed for regenerated/purified refrigerant, possibly for limited usage. For example, small hermetical systems could be excluded.

Until a standard for used refrigerants is available, the problem could possibly be dealt with by dilution with new refrigerant, so that the purity requirements corresponding to new refrigerant could be observed. At the same time, it could be a requirement that each used refrigerant cylinder carried out in accordance with current standards should be accompanied by a certificate, possibly supported by a mass spectrometer analysis.

It is also additionally recommended that requirements should be made regarding the purity of the recycled cylinder system, and that information should be available concerning the contents of the refrigerant gathered.

This will presumably result in each return cylinder being delivered with a kind of declaration, where the refrigerant fitter who has refilled the return cylinder gives an account of his evaluation of the refrigerant's purity. Here, special attention is paid to conditions such as the content of:

- water, oil, atmospheric air
- large amounts of solid particles (sedimentation, etc.)
- damage from short circuiting, including acid formation, copper and iron oxides
- possible presence of other types of refrigerants.

At the same time, it must be anticipated that a gas chromatographic test will be necessary, prior to commencing regeneration, in order to ensure that unacceptable quantities of mix are not transferred to refrigerant which has already been regenerated.

At present, rapid development is taking place of equipment for gathering, purifying and regeneration. It is recommended that during product development of this equipment, every endeavour should be made to reduce the mix content as far as possible. It must be anticipated that where usage of certain refrigerants is to be reduced or stopped altogether, these products might well be in short supply for plant which still has a long lifetime.

Bilag 1:		
CFC-seminar 6. marts 1989		25
Bilag 2:		
Samlet oversigt af analyseresultater		30
Bilag 3:		
Analyse af CFC-kølemedler		
Kemiteknik, DTI Århus		31
Bilag 4:		
Analyse af CFC-kølemedler		
Kemiteknik, DTI Taastrup		41
Bilag 5:		
Tømme- og regenereringsaggregater		
(DS4 og RE1215)		56

**B I L A G 1**

**CFC-SEMINAR**

## Varme- og Installationsteknik



Teknologisk Institut  
Att. H.C. Aagaard

Teknologisk Institut

Gregersensvej Bilag 1  
Postboks 141  
DK-2630 Taastrup

Telefon  
02996611  
Giro 9000976

Telegram Teknologisk  
Telefax 02 99 54 36  
Telex 334 16 ti dk

## INDBYDELSE TIL SEMINAR

10. februar 1989  
1664V

Regenerering af CFC (R12) og genbrug af regenereret CFC til køleformål.

TID: Mandag den 6. marts 1989 kl 9,30 - 16,00

STED: Teknologisk Institut  
Gregersensvej - 2630 Taastrup  
Indgang 6 - lokale 60.

Med baggrund i indførelse af afgift på visse CFC-kølemidler har temaet regenerering fået ny aktualitet og nye perspektiver.

Producenter og forhandlere af CFC-kølemidler samt kølebranchen har ønsket, at der gennemføres en undersøgelse af, om brugt kølemiddel efter en rensnings- /regenereringsproces kan klassificeres til samme kvalitet som nyt kølemiddel (iht. DIN 8960).

For at få diskuteret hvilke metoder (indsamling af prøver, analysemetoder og omfang mv.), der bør anvendes, indbydes til et seminar, hvor en række personer med tæt tilknytning til emnet inviteres.

Seminarets indhold vil bestå af en række korte indlæg med synspunkter, der knytter sig til emnet.

Herefter fremlægges et forslag til procedurer, metoder og analyseomfang, som ønskes debatteret med henblik på at opnå enighed herom.

Det er derefter hensigten, at gennemføre det aftalte program, hvorefter der afholdes et nyt seminar, hvor erfaringer og resultater fra undersøgelserne bliver præsenteret.

Der vedlægges et mere detaljeret program for dagen. Gebyr for arrangementet incl. fortæring er kr. 350.

Liste over inviterede deltagere vedlagt.

Tilmelding til:

Teknologisk Institut, Birgit Hansen (02) 99 66 11 lok. 2952.

Med venlig hilsen  
Varme- og Installationsteknik

  
H.C. Aagaard

Teknologisk Institut

## CFC-SEMINAR

6. marts 1989

### Program

- 09.30 - 09.45** Indledning v/H.C.Aagaard. Herefter synspunkter fra:
- 09.45 - 10.05** Kølebranchen
- 10.05 - 10.25** Producenter/grossister
- 10.25 - 10.50** A' Gramkow
- 10.50 - 11.20** Danfoss
- 11.20 - 11.40** Analysemuligheder (Henrik Berg TI),
- 11.40 - 12.15** Demonstration af analyseudstyr
- 12.15 - 13.15** Frokost
- 13.15 - 15.15** Gennemgang og diskussion af forslag til procedurer og metoder
- 15.15 - 16.00** Evaluering/beslutning

## Varme- og Installationsteknik



## Teknologisk Institut

Gregersensvej  
Postboks 141  
DK-2630 Taastrup  
Telefon  
02 99 66 11  
Giro 9000976

Telegram Teknologisk  
Telefax 02 99 54 36  
Telex 33416 ti dk

1. marts 1989  
haa/brh/1684V

Procedure for opsamling af R12 til analyseformål og analysemetode.

Der regnes med prøver fra følgende anlægstyper:

1. Husholdningskøleskabe/frysere
2. Genbrugsfabrikken Århus
3. Kommercielle anlæg (Butik)
4. Industrielle anlæg
5. Afbrænding (kortslutning) om muligt
6. Nyt kølemiddel (f.eks. 2 anonyme prøver)

Metode til opsamling

- Der anvendes nye (eller rensede) flasker (6 stk 22 kg og 6 stk 15 kg)
- Flaskenumre registreres - evt. med speciel farvemærkning for sikker identifikation. (la. 22 kg fl. - 1b-15 kg fl.)
- Prøver udtages af eller - overvåges af Jysk Teknologisk og Teknologisk Institut. Hver prøve skal indeholde 16 kg.
- Flasker placeres på TI
- Kemisk Laboratorium udtager prøver fra flasker til analyse.
- Flasker transporteres til Århus Gebrugsfabrik, hvor renseudstyr er opstillet.
- Prøver køres igennem rensningsudstyr. Udstyret betjes af personale fra Genbrugsfabrikken. Processen overvåges af JT.
- Flasker transporteres til TI
- Kemisk laboratorium udtager prøver efter rensning til analyse.

Der sigtes mod at der, efter at alle analyser er gennemført, foreligger kølemiddel af alle prøver såvel før som efter rensning.

#### Analysemetode

- Analyseudstyr

Analyser udføres af kemisk lab. TI og gennemføres på masspektrometer.

Type VG 70 - 250 SQ

#### Analyseomfang

Analyser skal omfatte tilstedeværelse og kantitet af:

- Olie
- Vand
- Atmosfærisk luft
- Faste partikler

samt omdannelsesprodukter

- HCL (saltsyre)
- HF (Flussyre)
- CO<sub>2</sub>+CO (Kuldioxider - kulilte)
- CHCLF<sub>2</sub> - (R 22)
- CHF<sub>3</sub> - (R 23)

Herudover kan der være tale om:

- Metaloxider (rust. kobberilter).
- Reaktioner med isoleringsmaterialer, motorviklingernes isoleringslak og olie i forbindelse med kortslutnings-skader.

## **B I L A G 2**

### **OVERSIGT ANALYSERESULTATER**

## Samlet oversigt af analyseresultater.

Tallene angiver volumenprocent.

	INDUSTRIELLE				HUSH. + KOMMERC.				HUSHOLDNING				KOMMERCIELLE				FABR I		FABR II		FABR II	
	1A TÅ	ÅR	1B TÅ	ÅR	2A TÅ	ÅR	2B TÅ	ÅR	3A TÅ	ÅR	3B TÅ	ÅR	5A TÅ	ÅR	5B TÅ	ÅR	TÅ NYT	ÅR	TÅ NYT	ÅR	TÅ 4B	ÅR
Nitrogen	--	0.2	--	0.2	--	0.2	--	0.2	--	0.1	--	0.2	--	0.2	--	0.2	--	0.2	--	0.3	--	0.1
Oxygen	--	*0	--	*0	--	*0	--	*0	--	*0	--	*0	--	*0	--	*0	--	*0	--	*0	--	*0
Hydrogen	--	*0	--	*0	--	*0	--	*0	--	*0	--	*0	--	*0	--	*0	--	*0	--	*0	--	*0
Carbondioxid	--	*0	--	*0	--	*0	--	*0	--	*0	--	*0	--	*0	--	*0	--	*0	--	*0	--	*0
Uidentificeret	*0	--	*0	--	0.2	--	0.5	--	0.1	--	0.1	--	*0	--	*0	--	*0	--	--	--	--	--
Inddampn. rest	*1	11	--	10	*4	*4	*1	71	*1	9	--	11	*4	*4	--	13	*1	30	*0	11	--	9
Mineralsyrer	--	*0	--	*1	--	*0	--	*0	--	*0	--	*0	--	*0	--	*0	--	*0	--	*0	--	*0
Chlor	--	*0	--	*0	--	*0	--	*0	--	*0	--	--	--	*0	--	*0	--	*0	--	*0	--	--
Vand	--	*0	--	*0	--	*0	--	*0	--	*0	--	*0	--	--	--	*0	--	*0	--	*0	--	*0
R 11	--	*0	--	*0	--	*0	--	*0	--	*0	--	*0	--	*0	--	*0	--	*0	--	*0	--	*0
R 13	*0	--	*0	--	*2	--	0.1	--	*3	--	0.1	--	*0	--	*0	--	*2	--	*0	--	--	--
R 22	*3	*0	0.1	*0	1.8	0.7	4.8	1.9	0.2	0.2	0.3	0.3	0.1	0.1	0.4	0.4	0.3	*0	*0	*0	--	*0
R 23	*0	*0	*2	*0	*0	*0	0.3	*0	*2	*0	0.1	*0	*0	*0	*2	*0	*0	*0	*0	*0	--	*0
R 115	*0	*0	*2	*0	1.8	0.5	3.6	1.1	0.1	*0	0.2	*0	*0	*0	*3	*0	*3	*0	*0	*0	--	*0
R 116 C F <sub>26</sub>	*0	--	*0	--	*3	--	1.6	--	0.1	--	0.4	--	*0	--	*2	--	*0	--	*0	--	--	--

-- : Ikke undersøgt

\*0 : Ikke påvist

\*1 : Spor

\*2 : Påvist 10 - 100 ppm volumen

\*3 : Påvist 100 - 500 ppm volumen

\*4 : Påvist mere end 30%

**B I L A G 3**

**ANALYSE CFC KØLEMIDLER**

**KEMITEKNIK ÅRHUS**

Rapport udarbejdet for: Energiteknologi, Dansk Teknologisk Institut  
udarbejdet af : N. Haunsø  
cand.scient.  
Kemiteknik, Dansk Teknologisk Institut  
Århus

### **Analyse af CFC-kølemidler**

I forbindelse med projektet vedrørende regenerering af CFC og genbrug til køleformål har vi modtaget en række trykflasker indeholdende uren og regenereret CFC.

- ./. Prøvemærkningen er vedlagt i skemaet i bilag 1, som også indeholder en angivelse af mængden af CFC i flaskerne.

Prøverne er analyseret for følgende parametre:

- 1: Ikke kondenserbare gasser
- 2: CFC-typer
- 3: Inddampningsrest
- 4: Mineralsyrer
- 5: Chlor
- 6: Vand

### **Metoder**

- 1: **Ikke kondenserbare opløste gasser**  
omfatter bestemmelse af nitrogen, oxygen, hydrogen og carbondioxid med en rapporteringsgrænse på 0,2 vol-%.

Analyserne blev udført gaschromatografisk, idet der anvendtes 2 forskellige kolonnetyper og GC-betingelser.

## GC-betingelser:

a) Gaschromatograf: Hewlett-Packard model 5880

Kolonne: 4 m 1/8" SS pakket med 25% dibutylmaleat på Chromosorb P, AW 80/100 mesh

Temperatur: Isoterm ved 30°C

Detektor: TCD

Bæregas: 30 ml helium/min

b) Gaschromatograf: Hewlett-Packard model 5880

Kolonne: 2 m 1/8" SS pakket med molecular-sieve 5Å 80/100 mesh

Temperatur: Isoterm ved 50°C

Detektor: TCD

Bæregas: 25 ml argon/min

Prøverne blev udtaget fra den væskeformige CFC efter kraftig rystning af flasken. Kølemidlet afdampedes gennem et stålrør lukket med en vandlås og påført en injektionsmembran, der muliggør prøveudtagning med en gastæt sprøjte.

**2: CFC-typerne**

bestemtes gaschromatografisk, idet der anvendtes samme GC-betingelse (betingelse: a) og den samme prøveudtagningsmetode, som beskrevet ovenfor under de ikke kondenserbare gasser.

Ved analyserne bestemtes indholdet af CFC-typerne R11, R22, R23 og R115 i R12, som er hovedkomponenten. Ved rapporteringen anvendtes en rapporteringsgrænse på 0,2 vol-%.

**3: Inddamningsresten**

bestemtes efter DIN 51613 (modificeret). 500-1000 g væskeformig prøve ledes i et stålrør ned i hexan afkølet i flydende nitrogen. CFC-gassen og hexan afdampes og remanensen bestemmes ved vejning. Ved rapporteringen anvendes en detektionsgrænse på 50 mg/kg prøve.

**4: Mineralsyrer**

30-50 g væskeformig prøve fordampes gennem en carbonat-puffer, som derefter analyseredes ved ionchromatografi. I DIN 8961 er anført en påvisningsmetode for saltsyre (og chlor) baseret på udfældning af sølvchlorid. Ved anvendelse af ionchromatografi opnås en kvalitativ metode, hvis detektionsgrænser er lavere en påvisningsgrænserne med sølvchlorid.

Detektionsgrænserne ved den benyttede metode er:

Flussyre og fluorider	1 mg/kg
Saltsyre og chlorider	2 mg/kg
Nitrater	2 mg/kg
Bromider	1 mg/kg
Sulfater	2 mg/kg

**5: Chlor**

30-50 g væskeformig prøve fordampes gennem en sur kaliumjodidopløsning indeholdende stivelse. I DIN 8961 anføres en påvisningsmetode baseret på udfældning af sølvchlorid. Den her benyttede metode er mindst lige så følsom.

**6: Vandindhold**

Ca 50 g væskeformig prøve ledes ned i et isoleret kar, som anført i DIN 8961. Mængden af aftappet prøve bestemmes ved differenssøgning. Mængden af vand bestemmes ved filtrering efter Karl-Fischer metoden. Systemets reaktionsevne er testet ved tilsætning af en dråbe vand til titrerkarret, hvilket medfører øjeblikkelig forbrug af titrant. I rapporten er anvendt en rapporteringsgrænse på 10 mg/kg.

**Resultater**

./. Resultaterne er samlet i skemaet i bilag 2.

Eksempler på gaschromatogrammer vedrørende analyserne for  
./. ikke-kondenserbare gasser og CFC-typer er vedlagt i bilag 3.

**OVSIGT OVER DE MODTAGNE PRØVER**

Flaske mærket	Indhold i kg	Bemærkninger
1A	12,6	
1B	2,15	
2A	12,0	
2B	3,07	
3A	11,3	
3B	1,83	
4A	0,89	Identisk med fabrikat II
4B	1,90	
5A	4,25	
5B	2,16	
Fabrikat I	Ikke bestemt	
Fabrikat II	Ikke bestemt	

Indholdet fremkommer som differens mellem vægt ved modtagelsen og den på flasken angivne taravægt.

**Samlet oversigt over de opnæde resultater**

Komponent	Enhed	Norm	Fl. 1A	Fl. 1B	Rap.gr.
Nitrogen	Vol-%		0,2	0,2	0,2
Oxygen	Vol-%	SUM	-	-	0,2
Hydrogen	Vol-%	< 2	-	-	0,2
Carbondioxid	Vol-%		-	-	0,2
CFC R 11	Vol-%		-	-	0,2
CFC R 22	Vol-%		-	-	0,2
CFC R 23	Vol-%		-	-	0,2
CFC R 115	Vol-%		-	-	0,2
Inddampningsrest	mg/kg	< 50	11	10	5
Mineralsyrer	mg/kg	ip	-	spor *)	5
Chlor		ip	-	-	ip
Vand	mg/kg	< 10	-	-	10

»-« betyder under den angivne rapporteringsgrænse

»ip« betyder ikke påvist

\*) kun enkeltbestemmelse - så resultatet er usikkert

Komponent	Enhed	Norm	Fl. 2A	Fl. 2B	Rap.gr.
Nitrogen	Vol-%		0,2	0,2	0,2
Oxygen	Vol-%	SUM	-	-	0,2
Hydrogen	Vol-%	< 2	-	-	0,2
Carbondioxid	Vol-%		-	-	0,2
CFC R 11	Vol-%		-	-	0,2
CFC R 22	Vol-%		0,68	1,9	0,2
CFC R 23	Vol-%		-	-	0,2
CFC R 115	Vol-%		0,53	1,1	0,2
Inddampningsrest	mg/kg	< 50	FOR	71	5
Mineralsyrer	mg/kg	ip	-	-	5
Chlor		ip	-	-	ip
Vand	mg/kg	< 10	-	-	10

»-« betyder under den angivne rapporteringsgrænse

»ip« betyder ikke påvist

»FOR« betyder kan ikke bestemmes p.g.a. stærk og uhomogen forurening

**Samlet oversigt over de opnæde resultater**

Komponent	Enhed	Norm	Fl. 3A	Fl. 3B	Rap.gr.
Nitrogen	Vol-%		0,1	0,2	0,2
Oxygen	Vol-%	SUM	-	-	0,2
Hydrogen	Vol-%	< 2	-	-	0,2
Carbondioxid	Vol-%		-	-	0,2
CFC R 11	Vol-%		-	-	0,2
CFC R 22	Vol-%		0,2	0,3	0,2
CFC R 23	Vol-%		-	-	0,2
CFC R 115	Vol-%		-	-	0,2
Inddampningsrest	mg/kg	< 50	9	11	5
Mineralsyrer	mg/kg	ip	-	-	5
Chlor		ip	-	./.	ip
Vand	mg/kg	< 10	-	-	10

»--« betyder under den angivne rapporteringsgrænse

»ip« betyder ikke påvist

»./.« betyder ikke tilstrækkelig prøvemængde

Komponent	Enhed	Norm	Fl. 4A	Fl. 4B	Rap.gr.
Nitrogen	Vol-%		0,3	0,1	0,2
Oxygen	Vol-%	SUM	-	-	0,2
Hydrogen	Vol-%	< 2	-	-	0,2
Carbondioxid	Vol-%		-	-	0,2
CFC R 11	Vol-%		-	-	0,2
CFC R 22	Vol-%		-	-	0,2
CFC R 23	Vol-%		-	-	0,2
CFC R 115	Vol-%		-	-	0,2
Inddampningsrest	mg/kg	< 50	11	9	5
Mineralsyrer	mg/kg	ip	-	-	5
Chlor		ip	-	./.	ip
Vand	mg/kg	< 10	-	-	10

»--« betyder under den angivne rapporteringsgrænse

»ip« betyder ikke påvist

»./.« betyder ikke tilstrækkelig prøvemængde

**Samlet oversigt over de opnåede resultater**

Komponent	Enhed Norm	Fl. 5A	Fl. 5B	Rap.gr.
Nitrogen	Vol-%	0,2	0,2	0,2
Oxygen	Vol-%	SUM	-	0,2
Hydrogen	Vol-%	< 2	-	0,2
Carbondioxid	Vol-%	-	-	0,2
CFC R 11	Vol-%	-	-	0,2
CFC R 22	Vol-%	0,12	0,38	0,2
CFC R 23	Vol-%	-	-	0,2
CFC R 115	Vol-%	-	-	0,2
Inddampningsrest	mg/kg	< 50	FOR	13
Mineralsyrer	mg/kg	ip	-	5
Chlor		ip	-	ip
Vand	mg/kg	< 10	kib	10

»-« betyder under den angivne rapporteringsgrænse

»ip« betyder ikke påvist

»kib« betyder kan ikke bestemmes

»FOR« betyder kan ikke bestemmes p.g.a. stærk og uhomogen forurening

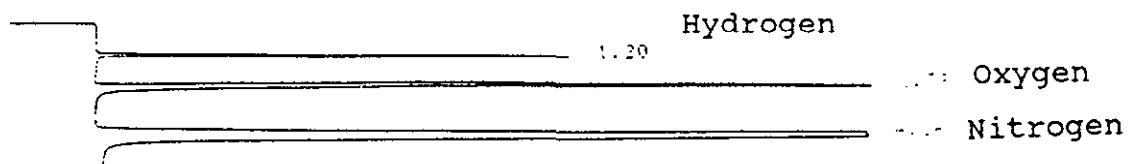
Komponent	Enhed Norm	Fab. I	Fab. II	Rap.gr.
Nitrogen	Vol-%	0,2	0,3	0,2
Oxygen	Vol-%	SUM	-	0,2
Hydrogen	Vol-%	< 2	-	0,2
Carbondioxid	Vol-%	-	-	0,2
CFC R 11	Vol-%	-	-	0,2
CFC R 22	Vol-%	-	-	0,2
CFC R 23	Vol-%	-	-	0,2
CFC R 115	Vol-%	-	-	0,2
Inddampningsrest	mg/kg	< 50	30	11
Mineralsyrer	mg/kg	ip	-	5
Chlor		ip	-	ip
Vand	mg/kg	< 10	-	10

»-« betyder under den angivne rapporteringsgrænse

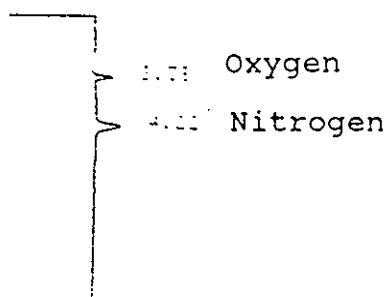
»ip« betyder ikke påvist

GC-analyse  
Ikke kondenser-  
bare gasser

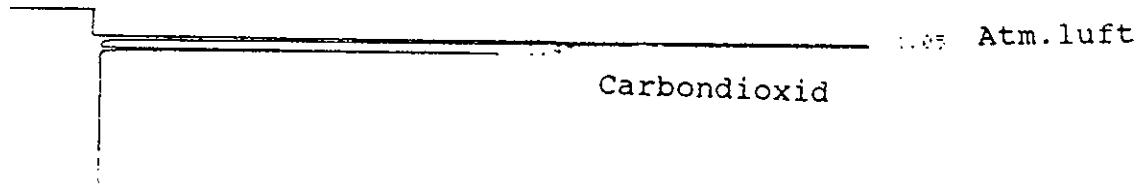
Standard: Hydrogen/oxygen/nitrogen



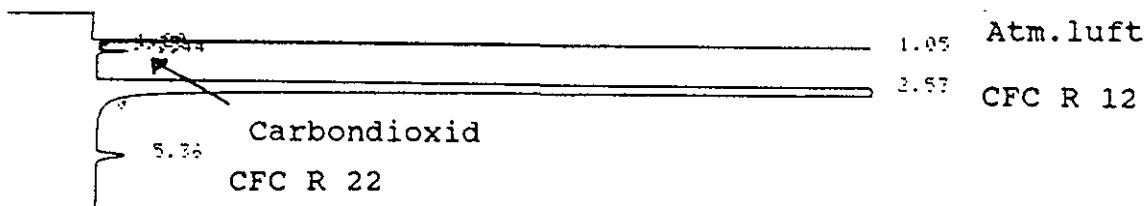
CFC Prøve: A1



Standard: Carbondioxid



CFC Prøve: B1



CFC-standard

Atm. luft

1.93 CFC R 115

Carbondioxid

CFC R 23

CFC-standard

1.94 Atm. luft

2.57

Carbondioxid

5.43 CFC R 22

CFC-standard

1.94 Atm. luft

1.52 CFC R 12

Carbondioxid

11.11 CFC R 11

CFC Prøve: B2

Atm. luft

1.74 CFC R 115

1.59 CFC R 12

5.43 CFC R 22

**B I L A G 4**

**ANALYSE AF CFC KØLEMIDLER**

**KEMITEKNIK - TAASTRUP**

RAPPORT TIL ENERGITEKNOLOGI

---

UNDERSØGELSE AF REGENEREREDE  
KØLEMIDLER FOR INDHOLD AF  
ORGANISKE FORURENINGER

---

Udarbejdet for: Energiteknologi DTI

Udarbejdet af : Nils H. Toubro  
Lic. scient

KEMITEKNIK  
Dansk Teknologisk Institut,  
Taastrup

Marts 1990

### SAMMENDRAG

Kemiteknik, Dansk Teknologisk Institut har undersøgt en række kølemidler bestående af R 12 med henblik på identifikation af organiske forureningskomponenter. Der er udført regenerering på flere af produkterne og analyserne er derfor koncentreret om påvisning af nedbrydningsprodukter af R 12 og mineraloliekomponenter samt reaktionsprodukter mellem disse. Der er udført analyser på både gasfasen og væskefasen. De kvalitative analyser er udført ved hjælp af kapillargaschromatografi i kombination med massespektrometri (GC/MS) mens de kvantitative analyser er udført ved kapillargaschromatografi med flammeionisations detektion. Der blev påvist flere forskellige kølemidler i produkterne og i to prøver blev der påvist store mængder mineralolie. Vore resultater er listet i tabel 1.

Tabel 1. Urenheder i genbrugskølemidler Vol.%

Prøve nrk.	R 23	R 13	R 116	R 115	Uident.	R 22	Mineralolie
Fabr. I	0.0	0.0*	0.0	0.0#	0.0	0.3	spor
Fabr. II	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	i.p.
1 A	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0#	spor
2 A	0.0	0.0*	0.0#	1.8	0.2	1.8	> 50%
3 A	0.0*	0.0#	0.1	0.1	0.1	0.2	spor
5 A	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	> 50%
1 B	0.0*	0.0	0.0	0.0*	0.0	0.1	-
2 B	0.3	0.0#	1.6	3.6	0.5	4.8	i.p
3 B	0.1	0.1	0.4	0.2	0.1	0.3	-
4 B <sup>+</sup>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-
5 B	0.0*	0.0	0.0*	0.0#	0.0	0.4	-

\* : Påvist 10-100 ppm ; # : Påvist 100-500 ppm ; - : Ikke bestemt ;

i.p. : Ikke påvist < 10-50 ppm

<sup>+</sup> : Kun analyseret ved GC/MS ; flasken tom, for lidt kølemiddel til GC/FID-analyse

## INDLEDNING

I forbindelse med projektet "Regenerering af CFC (R12) og genbrug af regenereret CFC til køleformål" har Kemiteknik, Dansk Teknologisk Institut i Tåstrup undersøgt en række CFC produkter for indhold af nedbrydningsprodukter, mineralolier og reaktionsprodukter som følge af regenereringen. D.v.s at der er analyseret for gaschromatograferbare organiske forbindelser generelt.

Prøverne, 11 stk. ialt, blev modtaget ultimo januar 1990. Prøverne mrk. "1B", "3B", "4B" og "5B" indeholdt ikke væskefase og der er derfor kun udført gasanalyser på disse prøver.

## EKSPERIMENTELT

### Gasfase

For hver prøve blev der udtaget 1 ml gasprøve direkte i udgangen fra trykflaskerne. Den kvalitative analyse blev udført ved kapillargaschromatografi i kombination med massespektrometri (GC/MS) mens den kvantitative analyse blev foretaget ved hjælp af flammeionisations detektion (GC/FID). Repræsentative GC/MS-chromatogrammer er vist i fig. 1 og i fig. 2 er vist et typisk gaschromatogram. Vore toptilordninger er listet i tabellerne 2 og 3.

### Væskefase

Væskeprøverne blev udtaget fra stigrørudgangen i de tilfælde hvor flaskerne var monteret med et sådant eller ved at vende flaskerne på hovedet i de tilfælde hvor stigrør ikke fandtes. Prøverne blev udtaget gennem rene kobberrør og opsamlet som væsker i afkølede glasbeholdere. Der blev udtaget 4 ml som efter afdampning af kølemidlet blev tilsat 200  $\mu$ l dichlormethan indeholdende en række deuteriummærkede standarder. Det drejede sig om følgende forbindelser:

Ethylbenzen-d<sub>10</sub>      Naphtalen-d<sub>8</sub>      Anthracen-d<sub>10</sub>

Chrysen-d<sub>12</sub>      Benz(a)pyren-d<sub>12</sub>      Perylen-d<sub>12</sub>

Koncentrationerne var på 10 ppm.

Opløsningerne blev analyseret ved GC/MS. Et typisk chromatogram er vist i fig. 3.

## RESULTATER OG DISKUSSION

Der er udført analyser på en række kølemidler i forbindelse med et genbrugsprojekt med henblik på identifikation af urenheder og omdannelsesprodukter. Der er udført analyser på både gasfasen og på væskefasen (i tilfælde hvor der stadig var væske i flaskerne). Indledningsvis blev den kvalitative sammensætning bestemt ved massespektrometri. Et repræsentativt chromatogram er vist i fig. 1. Vore identifikationer er listet i tabel 2. Hver top i chromatogrammet repræsenterer mindst en kemisk forbindelse og tophøjden kan som en tommelfingerregel betragtes værende proportional med mængden. Prøvernes indhold fremgår af tabel 1. Den ikke identificerede forbindelse lå meget tæt (rent chromatografisk) på R 22 i GC/MS-analysen og da den mængdemæssigt var omkring 10 gange lavere end denne, var det ikke muligt, at få optaget et anvendeligt massespektrum for identifikation. Med henblik på en kvantitativ bestemelse blev alle prøver analyseret ved gaschromatografi med flammeionisations detektion. Et typisk chromatogram er vist i fig. 2. Urenhederne blev koncentrationsbestemt over for en extern standard af R 22 som var det eneste CFC-kølemiddel laboratoriet havde til rådighed. I fig. 4 er kalibreringskurven vist. Der er derfor antaget samme respons for alle de flourholdige forbindelser, der blev påvist som for R 22. Vore resultater er listet i tabel 1 angivet som vol. %. Endvidere er der i tabellen angivet de tilfælde hvor mindre mængder af urenhederne er påvist.

Væskeprøverne blev analyseret ved GC/MS i form af dichlor-methan oplosninger indeholdende deuteriummærkede indre standarder med henblik på en eventuel senere koncentrationsbestemelse af urenheder. Et typisk GC/MS-chromatogram er vist i fig. 3. I to tilfælde bestod prøverne hovedsagelig af "ren" olie. Chromatogrammet i fig. 3 er netop dette mineralolieprodukt.

Det bestod af relativt højtkogende alifatiske kulbrinter. Prøven mrk."3A" gav anledning til chromatogrammet vist i fig.4. Vore identifikationer er listet i tabel 2. Det fremgår af tabellen, at der er tale om forbindelser der tilhører gruppen af blødgørere, plasticizere. De skønnes iflg. de indre standarder at udgøre 5-10 ppm i forhold til væskefasen af prøven.

Det skal afslutningsvis bemærkes, at der er god overensstemmelse mellem analyseresultaterne på nedbrydningsprodukter (CFC) udført af laboratoriets øst- og vestafdelinger. De få mindre forskelle kan forklares ved prøveudtagningen, idet den i Århus er udtaget af væskefasen og i Tåstrup af gasfasen. Endvidere er der anvendt flere standarder i Århus.

NAME: PUNK 3A/2.GRNG/1ML HC/F.A. 10ML/M. 2200V  
MISC: -20C(2MIN)-280C/015C/M/CIL3/50M/EUM/1.5B

FRN: 11620

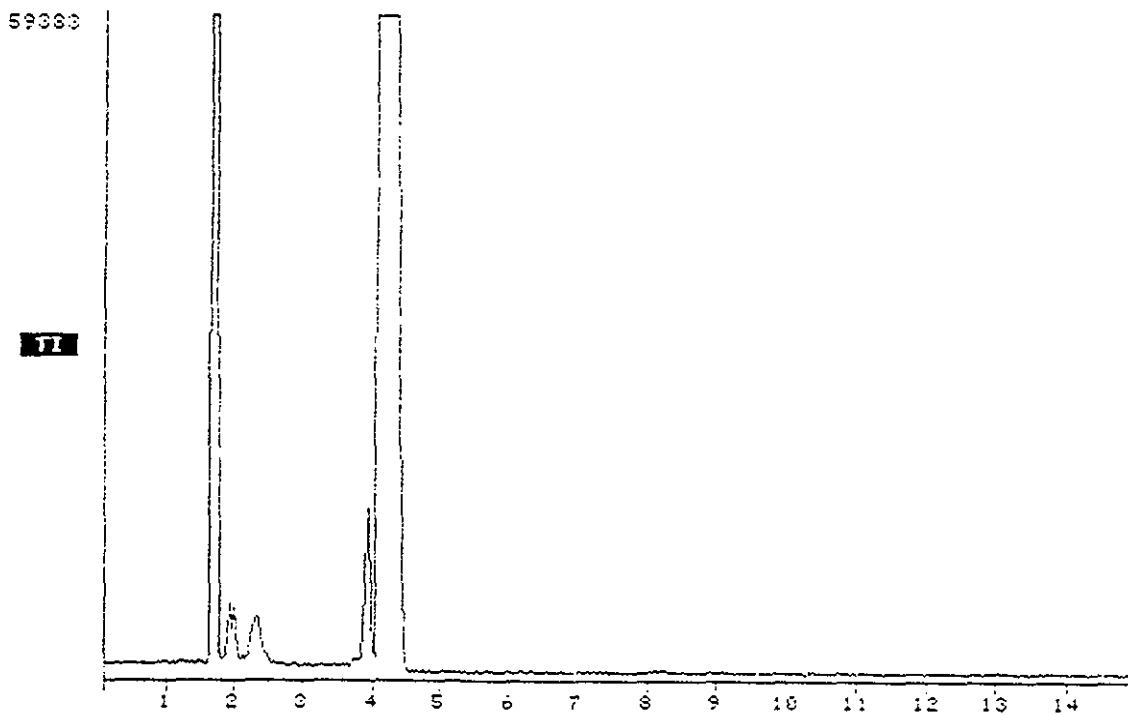


Fig. 1 GC/MS- chromatogram af gasfasen af prøven mrk "3A".  
Splitløs injektion: (1,0 $\mu$ l, 250°C). Kolonne: 50 m x 0.32  
mm x 5  $\mu$ m fused silica CP Sil 8CB. Temperaturprogram-  
mering: -20°C (2 min) ~ 280°C, 15°C/min. Bæregas:  
Helium. GC/MS/DS: HP5985B. Scanhastighed: 267 amu/sek  
(20-350 amu). Elektronmultiplier: 2200 Volt

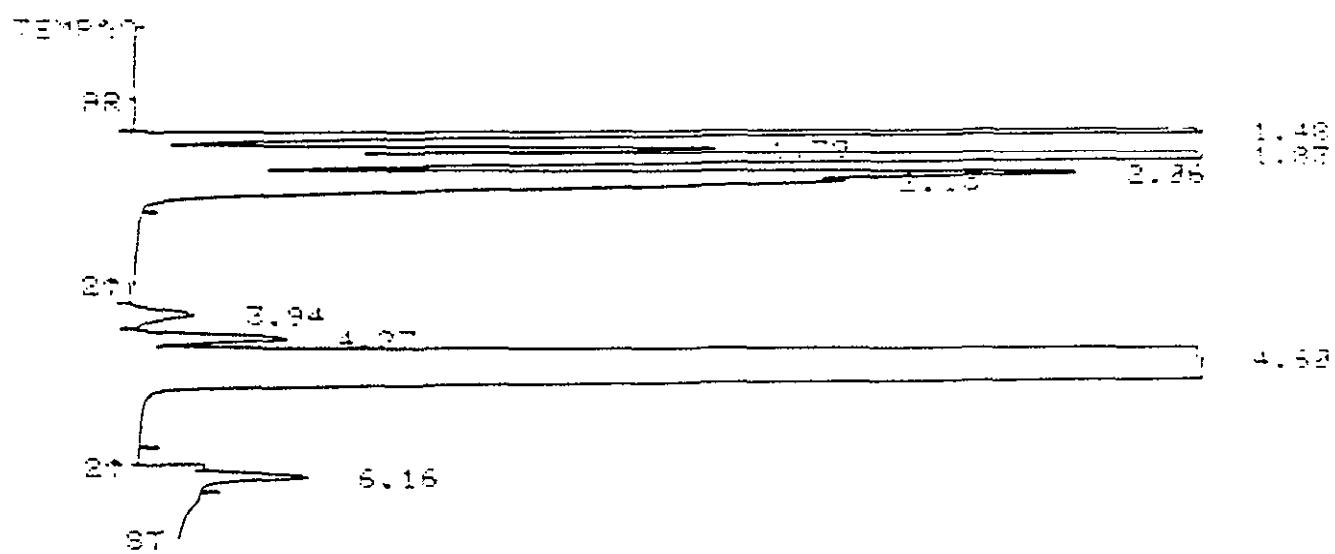


Fig. 2 Gaschromatogram af gasfasen af prøven mrk "3B". Splitløs injektion: (1.0  $\mu$ l, 250°C). Kolonne: 50 m x 0.32 mm x 5 $\mu$ m fused silica CP Sil 8CB. Temperaturprogrammering: - 30°C ( 2 min) - 270°C, 10°C/min. Bæregas: Helium. GC: HP 5840B. Detektor: Flammeionisation

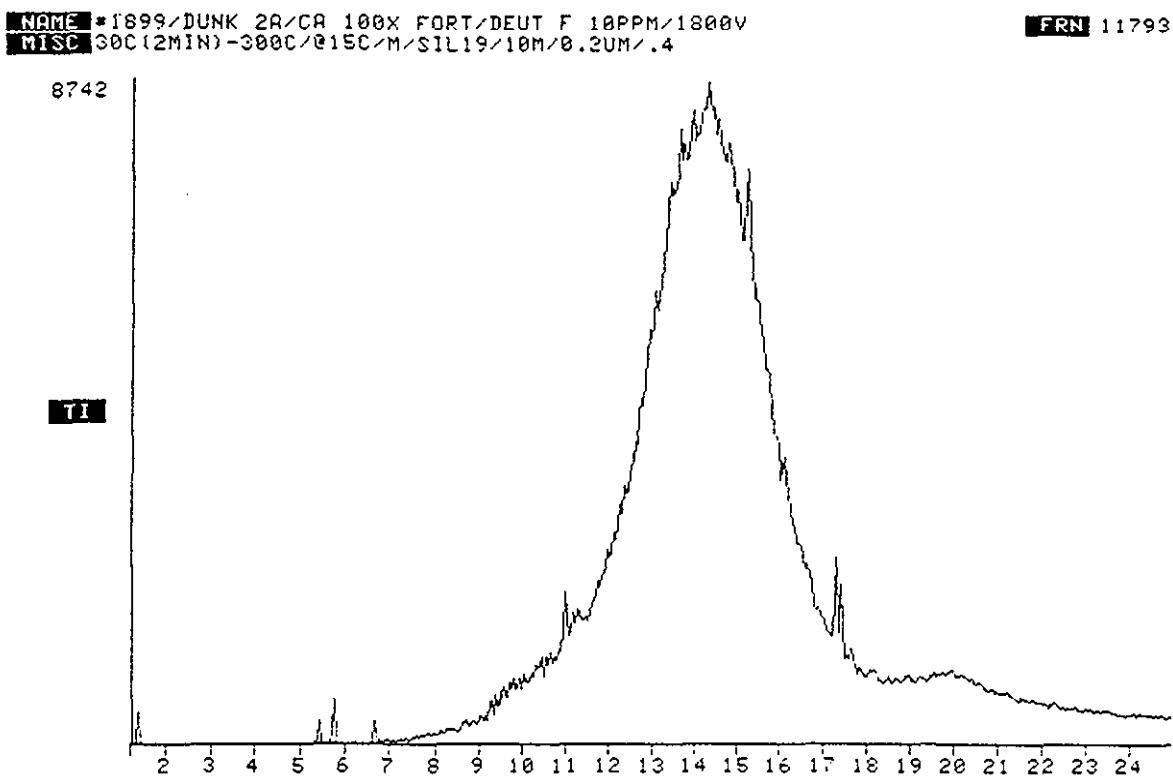


Fig. 3 GC/MS-chromatogram af  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (dichlormethan) opløsning af aftappet væskefase fra prøve mrk. "2".  
Splitløs injektion: (1,0 , 250°C). Kolonne: 10 m x 0.31 mm x 0,2  $\mu\text{m}$  fused silica Sil 19CB. Temperatur: 30°C (2 min) - 300°C, 15°C/min. GC/MS/DS: HP 5985B. Scanhas-tighed: 267 amu/sek (50-350 amu). Elektronmultiplier: 1800 V.

NAME #1899/DUNK 3A/4ML-200UL/DEUT F 10PPM/1800V  
MISC 30C(2MIN)-300C@15C/M/SIL19/10M/.2UM/.4B

FRN 11798

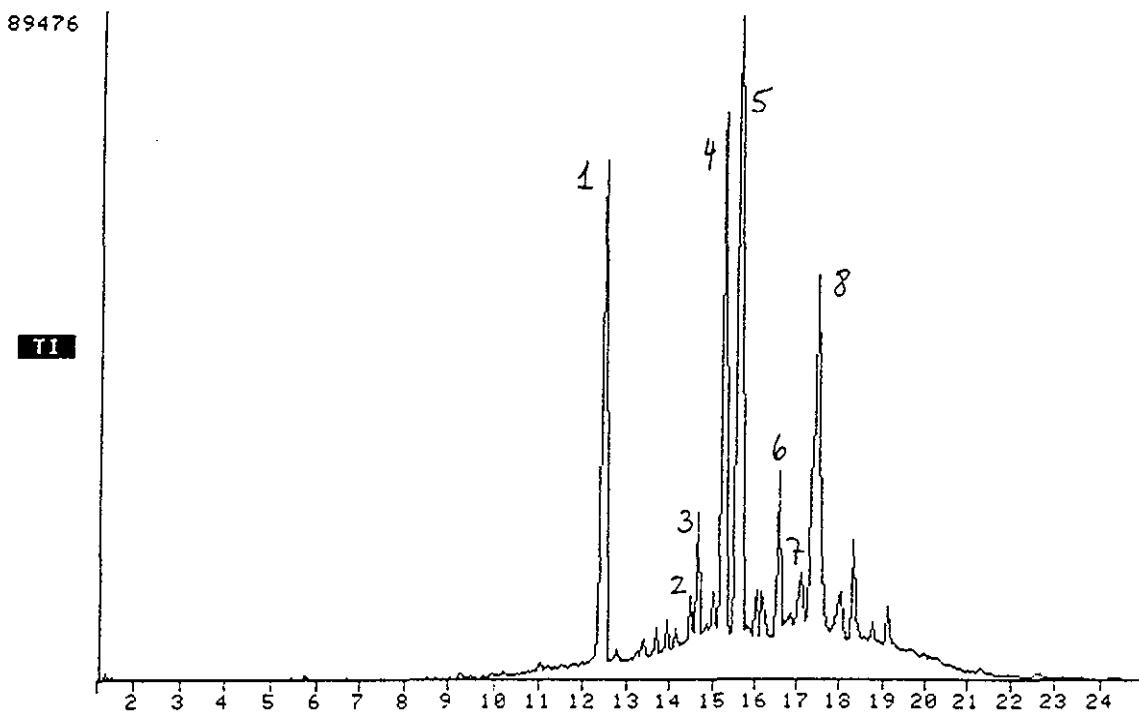


Fig. 4 GC/MS-chromatogram af  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -opløsning af aftappet  
væskefase fra prøven mrk. "3A".  
De eksperimentelle betingelser er angivet under fig. 3.

Tabel 2 Resultater fra GC/MS-analyse af CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> opløsning af  
aftappet væske fra prøven mrk. "3A".

Top nr	Forbindelse
1	Phthalat
2	Dicarboxylsyrediester
3	Butyl.benzylphthalat
4	Tributhoxyethyl phosphat
5.6.7.8	Phthalater

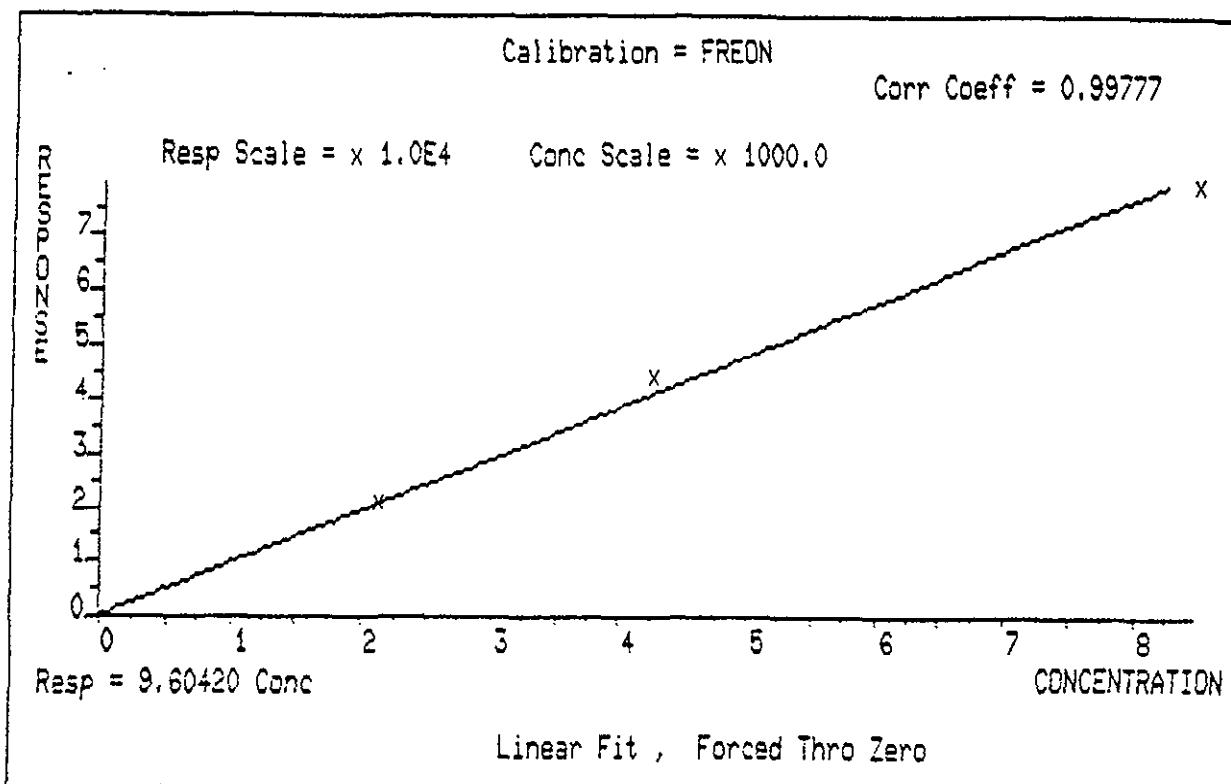
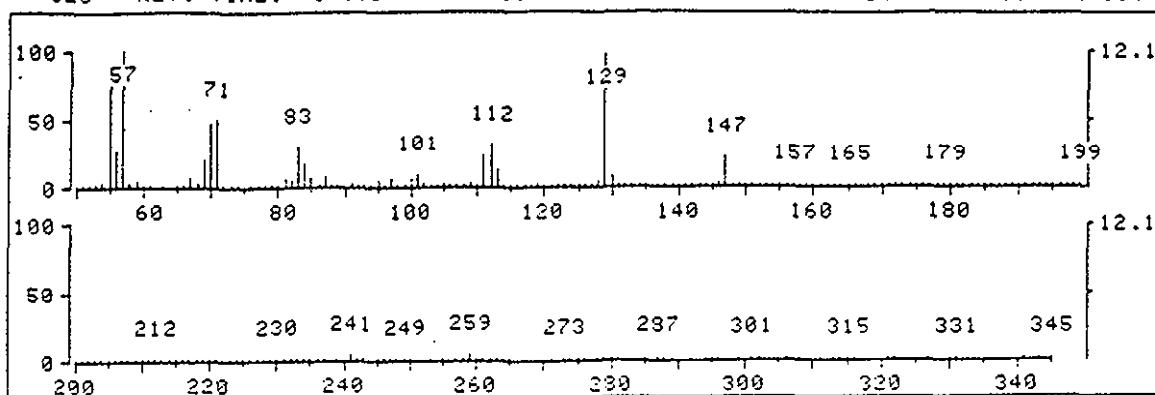


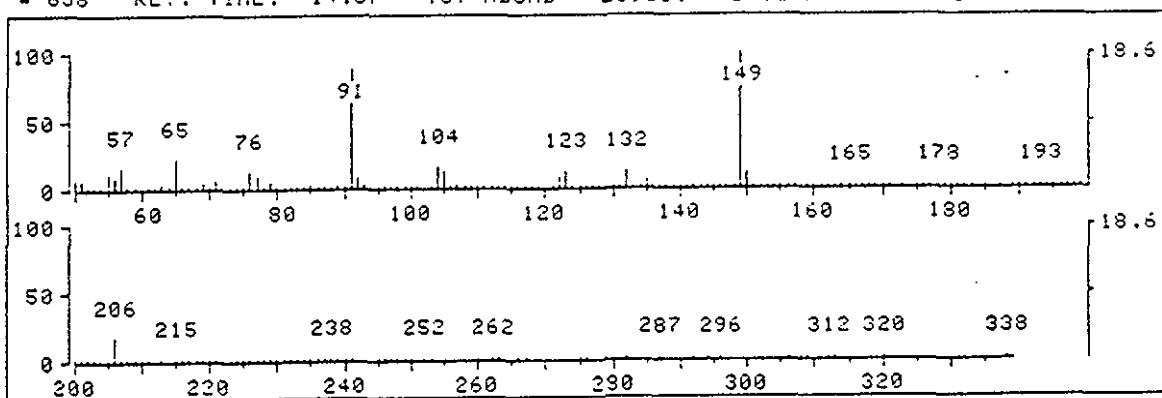
Fig. 5 Kalibreringskurve for R 22 x-aksen: ppm R  $\times 10^3$   
y-aksen: areal  $\times 10^4$ .

BILAG MASSESPEKTRE

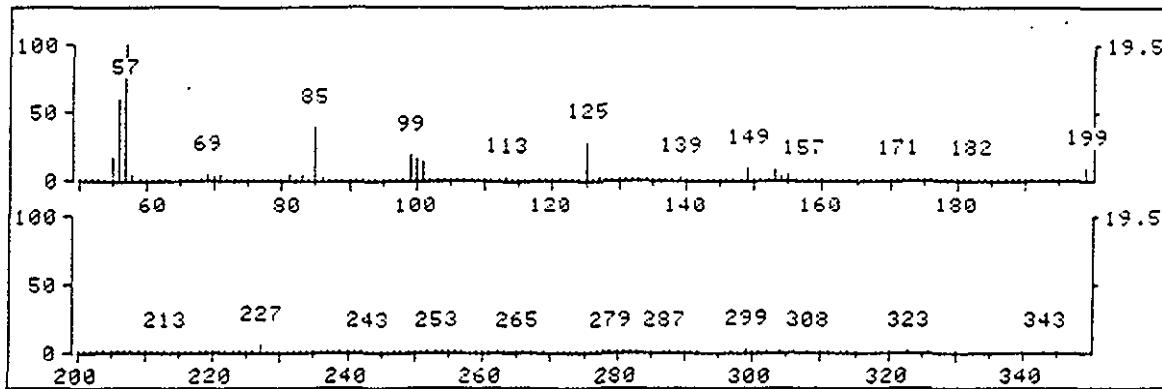
\* 626 RET. TIME: 14.65 TOT ABUND= 22797. BASE PK/ABUND: 57.1/ 2751.



\* 638 RET. TIME: 14.87 TOT ABUND= 23936. BASE PK/ABUND: 149.2/ 4454.

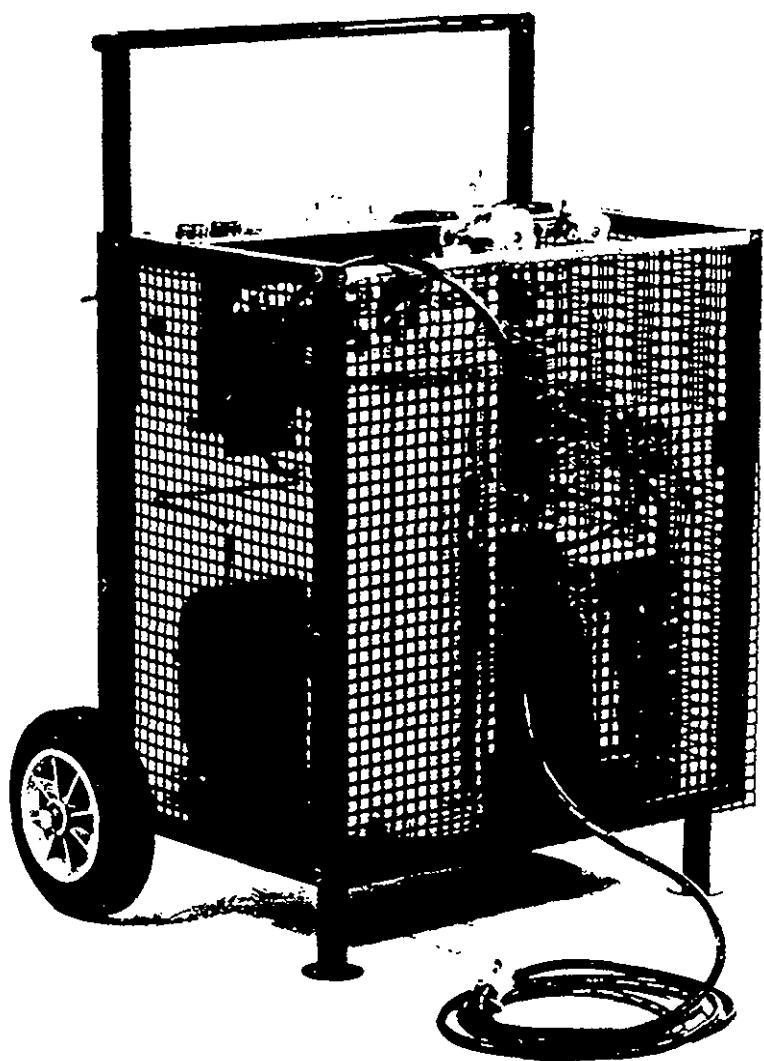


\* 651 RET. TIME: 15.22 TOT ABUND= 32153. BASE PK/ABUND: 57.1/ 6292.

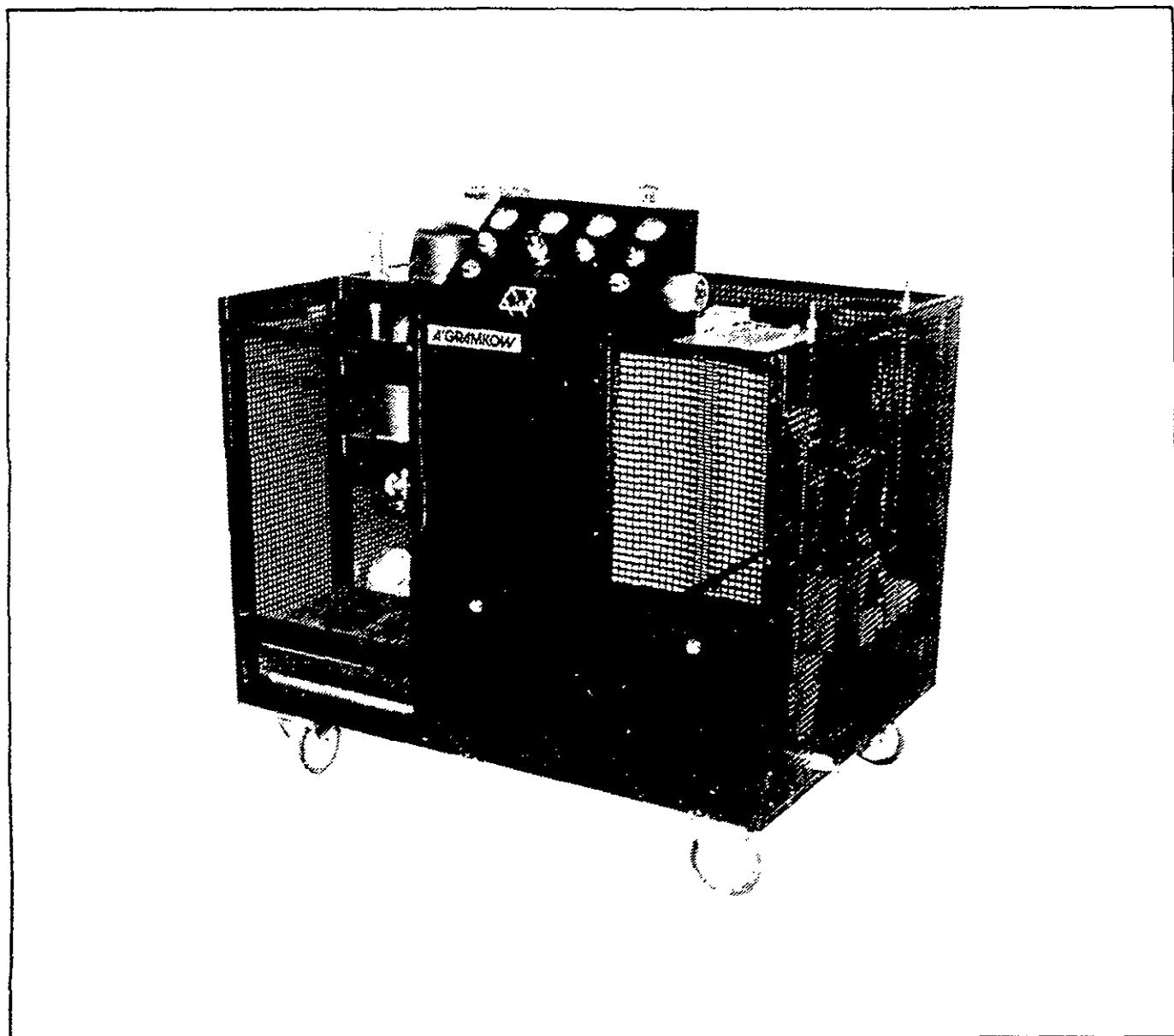


**B I L A G 5**

**TØMME- OG REGENERERINGSAGGREGATER**



Tømmeanlæg Type D.S4

**Reclaim station - Type RE 1215**

IN.87.E.070-6

# RE 1215

